

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248025

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C08F220/32
C08F220/10
C08F220/44
C09J 7/02
C09J133/06

(21)Application number : 11-050711

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : SUMIYA KEIJI

ITO TOSHIHIKO

NOMURA YOSHIHIRO

(54) ACRYLIC RESIN, ADHESIVE AND ADHESIVE FILM USING THE SAME AND PRODUCTION OF ACRYLIC RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain acrylic resins suitably used for adhesives and adhesive films having heat resistance, electric corrosion resistance, moisture resistance required when installing semiconductor chips having large differences in heat expansion coefficients to various high density print circuit boards such as glass epoxy substrates, flexible substrates and the likes and especially little degradation when carrying out a moisture resistance test under a severe condition such as pressure cooker test(PCT) or the like.

SOLUTION: This acrylic resin consists of 1-10 wt.% of (A') a structural unit derived from an epoxy group-having (meth)acrylate monomer, 10-50 wt.% of (B) a structural unit originated from acrylonitrile and 40-89 wt.% of (C') a structural unit derived from other copolymerizable monomers containing ≥ 50 wt.% of a methacrylate monomer and has 500,000-1,500,000 weight average molecular weight and (-50) to 0°C glass transition temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

CAPUS
mod elab
940 MPa

DERWENT-ACC-NO: 2000-675260

DERWENT-WEEK: 200163

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Acrylic resin as adhesive for semiconductor chip,
contains structural units derived from (meth)acrylate
monomer containing epoxy group, acrylonitrile and other
copolymerizable monomer

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0050711 (February 26, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2000248025 A</u>	September 12, 2000	N/A	008	C08F 220/32

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000248025A	N/A	1999JP0050711	February 26, 1999

INT-CL (IPC): C08F220/10, C08F220/32, C08F220/44, C09J007/02,
C09J133/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000248025A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The acrylic resin has weight average molecular weight of 500000-1500000 and glass transition temperature of -50 deg. C to 0 deg. C. The acrylic resin contains 1-10 wt.% of structural units (SU) derived from (meth)acrylate monomer containing epoxy group, 10-50 wt.% of SU derived from acrylonitrile and 40-89 wt.% of SU derived from other copolymerizable monomer containing 50 wt.% or more of methacrylate monomer.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(i) Adhesive which consists of acrylic resin, epoxy resin and epoxy resin hardener.

(ii) Adhesive film.

(iii) Manufacture of acrylic resin.

USE - As adhesive for semiconductor chip and flexible printed wiring board.

ADVANTAGE - The acrylic resin has low elasticity at room temperature, therefore the adhesive film has reduced deterioration. The resin has dampproof property, heat resistant property, electric corrosion resistance property and moisture resistance property. The adhesive film excels in heat cycle test therefore the generation of crack during reflow is prevented.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ACRYLIC RESIN ADHESIVE SEMICONDUCTOR CHIP CONTAIN STRUCTURE UNIT
DERIVATIVE METHO ACRYLATE MONOMER CONTAIN EPOXY GROUP ACRYLONITRILE
MONOMER

DERWENT-CLASS: A14 A81 G03 L03

CPI-CODES: A04-D03A; A04-F06E6; A05-A01E; A12-E07C; G02-A05B; G03-B02D1;
L03-H04E; L04-C17D;

AN 2000:631916 CAPLUS
 DN 133:223905
 ED Entered STN: 12 Sep 2000
 TI Acrylic polymers, their adhesives and adhesive films
 with good heat and water resistance, and manufacture of the polymers
 IN Sumitani, Keiji; Ito, Toshihiko; Nomura, Yoshihiro
 PA Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08F220-32
 ICS C08F220-10; C08F220-44; C09J007-02; C09J133-06
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000248025	A	20000912	JP 1999-50711	19990226
PRAI	JP 1999-50711		19990226		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000248025	ICM	C08F220-32
	ICS	C08F220-10; C08F220-44; C09J007-02; C09J133-06
	IPCI	C08F0220-32 [ICM,7]; C08F0220-10 [ICS,7]; C08F0220-44 [ICS,7]; C09J0007-02 [ICS,7]; C09J0133-06 [ICS,7]
	IPCR	C08F0220-00 [I,C*]; C08F0220-10 [I,A]; C08F0220-32 [I,A]; C08F0220-44 [I,A]; C09J0007-02 [I,A]; C09J0007-02 [I,C*]; C09J0133-06 [I,A]; C09J0133-06 [I,C*]

AB The adhesives and adhesive films for mounting semiconductor devices comprise (A) acrylic polymers with Mw 500,000-1,500,000 and Tg -50° to 0° having (a) 1-10% epoxy-containing (meth)acrylate units, (b) 10-50% acrylonitrile units, and (c) 40-89% monomer units containing ≥50% methacrylate units, (B) epoxy resins, and (C) epoxy resin curing agents. Thus glycidyl methacrylate 3, acrylonitrile 27, 2-ethylhexyl acrylate 30, and cyclohexyl methacrylate 40 parts were polymerized at 80-85° for 4-8 h in the presence of tert-Bu peroxybenzoate to give a polymer with Mw 103 + 104, Tg -20°, and Cl content 38 ppm, 333.0 parts of whose 15% MEK solution was mixed with Epikote 828 (bisphenol A epoxy resin) 20.0, ESCN 001 (cresol novolak epoxy resin) 5.0, Plyophen LF 2822 (phenol novolak resin) 15.0, Pheno Tohto YP 50 (phenoxy resin) 10.0, and Curezol 2PZ-CN (1-cyanoethyl-2-phenylimidazole) 0.5 part to give a varnish for adhesives. The varnish was applied on a PET film and heated at 140° for 5 h to give an adhesive film with storage modulus of elasticity 940 MPa at 25°, which was used to mount a semiconductor device to show good resistance to thermal shock, water, and electrolytic corrosion.

ST acrylic polymer epoxy adhesive film semiconductor; glycidyl methacrylate acrylonitrile acrylic adhesive film; butyl ethyl ethylhexyl acrylate adhesive film; heat water resistance adhesive acrylic polymer manuf; electrolytic corrosion resistance adhesive acrylic polymer

IT Epoxy resins, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (acrylic; manufacture of acrylic polymers for adhesives and adhesive films for semiconductor devices with good heat and water resistance)

IT Adhesives
 (heat- and water-resistant; manufacture of acrylic polymers for adhesives and adhesive films for semiconductor devices with

- good heat and water resistance)
- IT Adhesive films
(heat-resistant, water-resistant; manufacture of acrylic polymers for adhesives and adhesive films for semiconductor devices with good heat and water resistance)
- IT 291751-71-8P, Acrylonitrile-cyclohexyl methacrylate-2-ethylhexyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(manufacture of acrylic polymers for adhesives and adhesive films for semiconductor devices with good heat and water resistance)
- IT 291751-72-9P
RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(manufacture of acrylic polymers for adhesives and adhesive films for semiconductor devices with good heat and water resistance)

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of acrylic resin at the adhesives using the acrylic resin used suitable for adhesives and an adhesive film, and this acrylic resin, and an adhesive film list.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the loading consistency of electronic parts becomes high with development of electronic equipment, and bare chip mounting of the semi-conductor to the printed wired board which can expect low cost has been advanced.

[0003] In order to carry out that a coefficient of thermal expansion is comparatively small as a substrate for mounting of a semiconductor chip in order to secure connection dependability, and it is easy to make heat radiate heat outside, many comparatively high ceramic substrates of thermal conductivity have been used. The liquefied adhesives represented by the silver paste are used for semiconductor chip mounting to such a ceramic substrate.

[0004] Moreover, film glue is used with the flexible printed wiring board etc., and many systems which use acrylonitrile-butadiene rubber as a principal component are used.

[0005] In the examination as a printed wired board related ingredient, there are adhesives containing the acrylic resin shown in JP,60-243180,A as what raised the solder thermal resistance after moisture absorption, an epoxy resin, the poly isocyanate, and an inorganic filler. Moreover, there are adhesives with which the both ends which have a urethane bond contain a primary amine compound and an inorganic filler in the acrylic resin shown in JP,61-138680,A, an epoxy resin, and a molecule. However, these deteriorate remarkably, when a humidity test is performed under severe conditions, such as pressure cooker test (PCT) processing.

[0006] Since there was sedimentation of a silver filler when silver paste adhesives are used for semiconductor chip mounting to a ceramic substrate, distribution became uneven, and there were troubles, like the workability of that the preservation stability of a paste must be cared about or semiconductor chip mounting is inferior compared with LOC (Lead on Chip) etc. Moreover, although many systems which use acrylonitrile-butadiene rubber as a principal component had been used, film glue had troubles, like lowering of adhesive strength is inferior to a large thing or electric corrosion-proof nature, when long duration processing was carried out at an elevated temperature. Degradation at the time of performing a humidity resistance test under severe conditions, such as PCT processing especially used by the reliability evaluation of a semi-conductor associated part, is large.

[0007] Moreover, as for degradation by the humidity test under severe conditions, such as PCT processing, what is shown in JP,60-243180,A and JP,61-138680,A is large.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention has required thermal resistance, electric corrosion-proof nature, and moisture resistance, when it mounts a semiconductor chip with the large difference of a coefficient of thermal expansion in various kinds of high density printed wired

boards, such as a glass epoxy group plate and a flexible substrate, and it is to offer the acrylic resin used suitable for the adhesives and the adhesive film with small degradation at the time of performing humidity tests under severe conditions, such as PCT processing, especially, and its manufacturing method.

[0009] Other objects of this invention are to offer adhesives and an adhesive film excellent in the above-mentioned property of having used the above-mentioned acrylic resin.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The weight average molecular weight which the content of 1 - 10 % of the weight of structural units originating in the acrylate monomer which has an epoxy group (A') (meta), 10 - 50 % of the weight of structural units (C') originating in acrylonitrile (B'), and a methacrylate monomer becomes from 40 - 89 % of the weight of structural units originating in other copolymeric monomers which are 50 % of the weight or more is 500,000-1,500,000, and this invention offers the acrylic resin whose glass transition point temperature is -50-0 degree C.

[0011] 10% of the weight, this invention carries out the solution polymerization of the solution with which the content of the acrylate monomer 1 which has the (A) epoxy group again (meta) - 10 - 50 % of the weight of (B) acrylonitrile, and (C) methacrylate monomer consists of 40 - 89 % of the weight of other copolymeric monomers which are 50 % of the weight or more, and offers the manufacturing method of the acrylic resin characterized by obtaining the resin whose weight average molecular weight is 500,000-1,500,000, and whose glass transition point temperature is -50-0 degree C.

[0012] This invention offers the adhesives and the adhesive film which consist of the above-mentioned acrylic resin, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent again.

[0013]

[Embodiment of the Invention] As an acrylate monomer which has the epoxy group used in this invention (meta), the compound which has copolymeric double bonds, such as glycidyl methacrylate and glycidyl acrylate, is used.

[0014] Moreover, in order to improve the insulating dependability at the time of moisture absorption, the acrylate monomer GS by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. in which the content of a chloride ion and a hydrolysis nature chloride ion has an epoxy group 30 ppm or less in total (meta), for example, BUREMMA, can use it preferably.

[0015] (A) The amount of the acrylate monomer used which has an epoxy group (meta) is preferably used three to 7% of the weight at 1 - 10 % of the weight to the total amount of the above (A), (B), and the (C) component. Required adhesive strength is not obtained at less than 1 % of the weight. Moreover, when it exceeds 10 % of the weight, there is a possibility that resin may gel.

[0016] (B) The amount of the acrylonitrile used is 10 - 50 % of the weight to the total amount of the above (A), (B), and the (C) component, and is 20 - 40 % of the weight preferably. A required elastic modulus is not obtained at less than 10 % of the weight. If it exceeds 50 % of the weight, an elastic modulus will become high too much.

[0017] moreover, as a copolymeric monomer contained in a copolymeric monomer besides (C) A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), (Meta) Isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) alkyl ester or (meta) acrylic-acid cycloalkyl ester, such as acrylic-acid lauryl and acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) hydroxyalkyl, such as acrylic-acid 2-hydroxyethyl and 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid aminomethyl, acrylic-acid (meta) N-methylamino methyl, (Meta) Acrylic-acid (meta) amino alkyls, such as acrylic-acid N and N-diethylaminoethyl, (Meta) Styrene monomers, such as a methacrylic acid, an acrylic acid, styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, Vinyl derivatives, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinyl acetate, and isopropenyl acetate, There is diester, such as monoester, such as partial saturation dibasic acids, such as a maleic acid and a fumaric acid, an acid anhydride of those, its monomethyl ester, and monoethyl ester, or dimethyl ester of those, and diethyl ester.

[0018] Since crosslinking reaction will advance if the hydroxyalkyl (meta) acrylate which has the acrylic acid which has a carboxyl group (meta), and a hydroxyl group is used, adhesive strength may decline.

[0019] Moreover, the copolymeric monomer which has a bromine atom can be used. As a copolymeric

monomer which has a bromine atom Trade name frame cut 310-K of the bromine-ized styrene marketed from TOSOH CORP., Trade name frame cut 122K of a 2 and 2-bis(4-allyloxy -3, 5-dibromo phenyl) propane, Trade name PIROGADO FR-100 of the TORIBUROMO phenyl allyl compound ether marketed from Dai-Ichi Kogyo Seiyaku, trade name FR-1025M of the pen TABUROMO benzyl acrylate marketed from BUROMOKEMU Far East incorporated company, In addition, the copolymeric monomer which has a bromine radical can be used. The number of copolymeric double bonds is one preferably, and since two or more cases have a possibility of gelling, the amount used decreases and fire-resistant effectiveness becomes small. The amount of the copolymeric monomer used which has a bromine atom is more preferably used 20 to 30% of the weight 10% of the weight or more to the total quantity of (A), (B), and the (C) component.

[0020] In this invention, that whose content of a methacrylate monomer is 50 % of the weight or more, and the thing which is 60 % of the weight or more preferably are used as a copolymeric monomer besides (C). Sufficient moisture resistance is not acquired with the ratio of a methacrylate monomer being less than 50 % of the weight.

[0021] As a methacrylate monomer, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid isobutyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Alkyl methacrylate ester or methacrylic-acid cycloalkyl ester, such as methacrylic-acid lauryl and cyclohexyl methacrylate, Methacrylic-acid hydroxyalkyl, such as methacrylic-acid 2-hydroxyethyl and 2-hydroxypropyl methacrylate, Methacrylic-acid amino alkyls, such as methacrylic-acid aminomethyl, methacrylic-acid N-methylamino methyl, methacrylic-acid N, and N-diethylaminoethyl, etc. are mentioned.

[0022] (C) As a copolymeric monomer used with a methacrylate monomer as other copolymeric monomers, an acrylate monomer is used preferably, and the acrylate monomer corresponding to various kinds of above-mentioned methacrylate monomers is used.

[0023] Although especially the polymerization method of the acrylic resin of this invention is not limited, it is obtained by carrying out the solution polymerization of the monomer solution which consists of the above (A), (B), and a (C) component preferably by a well-known radical polymerization method etc. In this case, chlorine-based solvents, such as ester solvents, such as ketones, such as aromatic solvents, such as toluene and a xylene, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, and a carbon tetrachloride, can be used as an organic solvent. Moreover, on the occasion of a polymerization, azobis system compounds, such as organic peroxide, such as benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, dibutyl peroxide, and t-butyl peroxybenzoate, azobisisobutyronitril, and azobisvaleronitrile, are used as a polymerization initiator.

[0024] Monomer concentration at the time of solution polymerization initiation is more preferably made into 95 - 100 % of the weight 90 to 100% of the weight. There is an inclination which cannot enlarge molecular weight as monomer concentration is less than 90 % of the weight. Moreover, 80-90 degrees C of reaction temperature are 82-88 degrees C more preferably. When higher than 90 degrees C, it is in the inclination for the molecular weight of a polymer to become low, and when it becomes less than 80 degrees C, it is in the inclination for a reaction to stop. The conversion at the time of a reaction halt is 25 - 35% more preferably 20 to 40%. If conversion is low, yield will fall, and when high, it is in the inclination for molecular weight degree of dispersion to spread. Target degree of dispersion is 2.3-2.5 more preferably [it is desirable and] than 2.0-3.0. moreover, polymerization initiator concentration -- the total quantity 100 weight section of (A), (B), and the (C) component -- receiving -- desirable -- the 0.01 - 0.1 weight section -- it is the 0.02 - 0.1 weight section preferably. When the 0.1 weight section is exceeded, it is in the inclination for the molecular weight of a polymer to become low, and it is in the inclination that it will not react if few.

[0025] The above in the polymer obtained by carrying out the polymerization of (A), (B), and the (C) component (A') and (B') (C') the presentation of the structural unit originating in the monomer which consists of a component turn into a combination presentation of a monomer which consists of the above (A), (B), and the (C) component which were used for the polymerization, and the almost same presentation.

[0026] The weight average molecular weight of the acrylic resin of this invention needs to be 500,000 or

more from the balance of a property. The reinforcement in the shape of the shape of a sheet and a film and flexibility fall that it is less than 500,000, and tuck nature increases. desirable weight average molecular weight is 500,000-1,500,000 -- it is 700,000-1,000,000 more preferably. Weight average molecular weight is measured using the calibration curve by standard polystyrene by the gel-permeation-chromatography method (GPC).

[0027] The glass transition point temperature of the acrylic resin of this invention needs to be -50 degrees C - 0 degree C. If glass transition point temperature is lower than -50 degrees C or exceeds 0 degree C, it is not desirable from the balance of a modulus of elasticity and other properties. a desirable glass transition temperature -50- -5 degrees C is -40--10 degree C more preferably.

[0028] An epoxy resin and an epoxy resin curing agent are blended with the above-mentioned acrylic resin, and it considers as the adhesives or the adhesive film of this invention.

[0029] When it measures by the ion chromatograph, as for the chloride ion in the acrylic resin of this invention, adhesives, or an adhesive film, and hydrolysis nature chlorine ion concentration, it is desirable that it is 30 ppm or less in total.

[0030] The measuring method of the chloride ion of an adhesive film and a hydrolysis nature chloride ion adds 10ml of ultrapure water to 1g of adhesive films with a thickness of 25 micrometers, and extracts it by PCT (120 degrees C / 2atm / 20 hours). 1g of this extract is taken and chlorine ion concentration is measured in an ion chromatograph. The equipment of ion chromatography is measured using ICS-A23 of YOKOGAWA analytical systems incorporated company.

[0031] Less than 5000 epoxy resin is preferably used for molecular weight by two or more organic functions that what is necessary is just what hardens and presents an adhesion operation as an epoxy resin used in this invention. For example, liquefied epoxy resins, such as the bisphenol A mold and a bisphenol female mold, Polyfunctional epoxy resins, such as a phenol novolak mold and a cresol novolak mold, can be used. Trade name D.E.R.330 of trade name Epicoat 807 of oil-ized shell epoxy incorporated company, Epicoat 827, Epicoat 828, and Dow Chemical Japan, Inc., D.E.R.331, D.E.R.361, the trade names YD128 and YDF170 of Tohto Kasei Co., Ltd., Trade name EPPN-201 of Nippon Kayaku Co., Ltd., EOCN1012 and EOCN1025, ESCN-001 of Sumitomo Chemical Co., Ltd., and ESCN-195 can be used.

[0032] Moreover, an epoxy resin and phenoxy resin with compatibility can be used. As phenoxy resin, trade name FENOTOTO YP-40 of Tohto Kasei Co., Ltd., FENOTOTO YP-50, and FENOTOTO YP-60 can be used, for example.

[0033] As for an epoxy resin, it is desirable to carry out 120-250 weight section combination to the acrylic resin 100 weight section.

[0034] As an epoxy resin curing agent used in this invention, bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, etc. which are an amine, a polyamide, an acid anhydride, PORISURU fid, 3 fluoride boron, and the compound that has a phenolic hydroxyl group in [two or more] 1 molecule can be used. It is desirable to use the phenol novolak resin which is excellent in the electric corrosion-proof nature at the time of moisture absorption especially, bisphenol novolak resin, or cresol novolak resin, and the trade name FENO light LF 2882 of Dainippon Ink & Chemicals, Inc., the FENO light LF 2822, FENO light TD-2090, FENO light TD-2149, the FENO light VH4150, and the FENO light VH4170 can be used. As for an epoxy resin curing agent, it is desirable to carry out 10-20 weight section combination to the total amount 100 weight section of acrylic resin, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[0035] It is desirable to use a hardening accelerator with an epoxy resin curing agent, and various kinds of imidazole system compounds can be used as a hardening accelerator. For example, 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazole, 1-cyano ethyl-2-phenyl imidazolium trimellitate, etc. can be used, and trade name 2E4MZ of Shikoku Chemicals Corp., 2 PZ-CN, and 2 PZ-CNS can be used. As for an epoxy resin hardening accelerator, it is desirable to carry out 0.1-0.5 weight section combination to the total amount 100 weight section of acrylic resin, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[0036] Since association of an interface is received, a coupling agent can also be blended with adhesives or an adhesive film. As a coupling agent, a silane coupling agent is desirable. Gamma-

glycidoxypolytrimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, N-beta-aminoethyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, etc. can be used as a silane coupling agent. As for a coupling agent, it is desirable to carry out 0.5-3 weight section combination to the total amount 100 weight section of acrylic resin, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[0037] Furthermore, an inorganic filler can be blended for the purpose of the handling nature of adhesives and an adhesive film, thermally conductive improvement, fire-resistant grant, adjustment of melt viscosity, grant of a thioxotropy, improvement in surface hardness, etc. As for loadings, it is [the point of effectiveness to an epoxy resin curing agent] desirable that 5-40 weight section combination is carried out to the total amount 100 weight section of acrylic resin, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[0038] As an inorganic filler, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium silicate, a magnesium silicate, a calcium oxide, a magnesium oxide, alumina powder, a crystalline silica, an amorphous silica, aluminum nitride powder, boron nitride powder, a boric-acid aluminum whisker, etc. can be used.

[0039] In order to receive thermal conductivity, it is desirable to use an alumina, aluminum nitride, boron nitride, a crystalline silica, an amorphous silica, etc.

[0040] In order to give fire retardancy, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, an antimony trioxide, 5 oxidization 2 antimony, etc. are desirable.

[0041] To adjustment of melt viscosity, or grant of a thioxotropy, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a calcium silicate, a magnesium silicate, a calcium oxide, a magnesium oxide, alumina powder, a crystalline silica, an amorphous silica, etc. are desirable.

[0042] Furthermore, since adsorption of an ionicity impurity is prevented, an ion scavenger can be used. As an ion scavenger, the triazine thiol compounds and the bisphenol system reducing agent which are known as copper inhibitor for preventing that copper is ionized and eluted can be used, for example. As for an ion scavenger, it is desirable to carry out 0.1-1 weight section combination to the total amount 100 weight section of acrylic resin, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[0043] By dissolving or distributing each component of the above (A), (B), and (C) to a solvent, considering as a varnish, applying and heating on a base film, and removing a solvent, the adhesive film of this invention forms an adhesives layer, and is obtained. As a base film, polyimide films, such as trade name Kapton of for example, Toray Industries, Inc. and E. I. du Pont de Nemours & Co. and trade name APIKARU of Kaneka Corp., can be used. As for the thickness of 1-800 micrometers and an adhesives layer, it is [the thickness of a base film] desirable that it is 0.1-500 micrometers.

[0044] A methyl ethyl ketone with the comparatively low boiling point, an acetone, methyl isobutyl ketone, toluene, butyl cellosolve, 2-ethoxyethanol, a methanol, ethanol, etc. can be used for the solvent of varnish-izing.

[0045] When distribution of an inorganic filler is taken into consideration, as for manufacture of a varnish, it is desirable to make a stone milling machine, 3 rolls, a bead mill, etc. distribute.

[0046] The acrylic resin of this invention has a low elastic modulus near a room temperature, and a crack can be controlled by enlarging the mixing ratio of the acrylic resin in adhesives and an adhesive film according to the effectiveness which eases the stress generated in the heating cooling course at the time of the heat cycle test resulting from the difference of the coefficient of thermal expansion of a semiconductor chip and a printed wired board. Moreover, since the acrylic resin of this invention is excellent in reactivity with an epoxy resin, and an adhesive setting object is stabilized chemically and physically, it shows the engine performance excellent in the humidity test represented by PCT processing. Moreover, the trouble of workability, such as lowering of the reinforcement of the adhesive film conventional by using the acrylic resin of the amount of macromolecules, flexible lowering, and buildup of tuck nature, is solved.

[0047] Furthermore, workability is not spoiled when the epoxy group and epoxy resin which are contained in the acrylic resin of this invention react selectively, a fluidity is controlled in order that the

whole may construct a bridge and gel including an unreacted epoxy group, and many epoxy groups etc. are included. Moreover, since many unreacted epoxy resins exist in gel, even when the whole gels, adhesive lowering decreases.

[0048] Although both the epoxy groups and epoxy resins that are contained in acrylic resin react to desiccation of adhesives, the acrylic resin containing the epoxy group of this invention has large molecular weight, and since an epoxy group is contained in 1 chain, even when a reaction progresses a little, it is gelled. Usually, gelation starts in the phase in the condition which finished 10 - 40% of generation of heat of the full hard-sized calorific value at the time of measuring using a differential scanning calorimetry (DSC), i.e., A, and the first half of B stage. Therefore, since unreacted components, such as an epoxy resin, are gelled in the condition of having contained mostly, compared with the case where melt viscosity is not gelling, it is increasing substantially, and workability is not spoiled. Furthermore, since adhesives can carry out [film]-izing of the unreacted components, such as an epoxy resin, in the condition of having contained mostly, there is an advantage to which the life (effective duration of service) of an adhesive film becomes long.

[0049] In conventional epoxy resin adhesive, from the second half of B stage, gelation takes place for the first time in the state of a C stage, since there are few unreacted components in this phase, a fluidity is good, and since there are few unreacted components which ooze out from the inside of gel even when a pressure is applied, an adhesive property falls. Moreover, although it is not clear about the reactivity of the epoxy group contained in acrylic resin, and the epoxy group of an epoxy resin, only the epoxy group contained in acrylic resin does not need to react selectively that what is necessary is just to have comparable reactivity at least.

[0050] In addition, adhesives are in the condition which does not show and is not gelling A stage by un-hardening mostly a hardening grade, and A in this case, B, and a C stage are in the condition which finished generation of heat whose hardening calorific value using DSC is 0 - 20% of full hard-sized calorific value. B stage is in the condition to which hardening and gelation progressed a little, and is in the condition which finished generation of heat whose hardening calorific value is 20 - 60% of full hard-sized calorific value. A C stage is quite in hardening progress and the gelled condition, and is in the condition which finished generation of heat whose hardening calorific value is 60 - 100% of full hard-sized calorific value.

[0051] About the judgment of gelation, after dipping adhesives into the large solvent of permeability, such as a tetrahydrofuran (THF), and leaving it at 25 degrees C for 20 hours, the thing in the condition of having swollen without adhesives' dissolving thoroughly was judged to be gelation.

[0052]

[Example] Hereafter, although this invention is explained to a detail based on an example, this invention is not limited to this. In addition, unless it refuses especially among an example, the section and % show weight section and weight %, respectively.

The compound (I) shown in a table 1 is put into the reactor which equipped with the [manufacturing method of acrylic resin A-F] mixer, and the condensator, it heats at 80-85 degrees C, the compound (II) shown in a table 1 is added, it is kept warm for 4 to 8 hours, and the polymer made to react 20 to 30% by conversion is obtained. The methanol after cooling is added, a polymer is settled and a supernatant is removed. The methanol which remained into the polymer is dried, and continuously, a methyl ethyl ketone is added so that solid content may become 15%.

[0053] The weight average molecular weight of this polymer A-F was measured by the approach shown below.

It measures using the calibration curve by standard polystyrene by the [measuring method of weight average molecular weight] gel-permeation-chromatography method (GPC).

<GPC condition> activity device: Hitachi 635 mold HPLC [Hitachi Make]

Column : the gel pack R-440, R450, R400M [the trade name by Hitachi Chemical Co., Ltd.]

Eluate :tetrahydrofuran measurement temperature: 40-degree-C flow rate : 2.0 ml/min detector : A differential refractometer measurement result is shown in a table 1. In addition, glass transition point temperature is calculated value. (Reference data; synthetic-resin introduction for coatings : Kyozo

Kitaoka work)

[0054]

[A table 1]

試料名		A	B	C	D	E	F
配合物 (I) (部)	グリシジルメタクリレート	3	3	3	—	3	3
	加水分解性塩素のない グリシジルメタクリレート	—	—	—	3	—	—
	アクリロニトリル	27	27	27	27	27	27
	ブチルアクリレート	—	—	—	—	35	15
	エチルアクリレート	—	—	—	—	25	15
	2-エチルヘキシルアクリ レート	30	20	10	20	—	—
	シクロヘキシルメタクリ レート	40	50	60	50	10	—
	メチルアクリレート	—	—	—	—	—	30
配合物 (II) (部)	メチルエチルケトン	2	2	2	2	2	2
	ヒ-ブチルパーオキシベンゾ エート	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ガラス転移点温度 (°C)	−20	−25	−35	−20	−20	10
重量平均分子量 (×10 ⁴)		103	95	85	83	92	77
塩素イオン濃度 (ppm)		38	34	35	<1	37	32

The ingredient (*1-*6) shown in a table 2 to examples 1-4 and the acrylic resin obtained example of comparison 3-4 was added, and the varnish of the constituent for adhesives was obtained. The obtained varnish was applied on the polyethylene terephthalate film with a thickness of 75 micrometers, stoving was carried out at 140 degrees C for 5 hours, the paint film of B stage condition of 80 micrometers of thickness was formed, and the adhesive film was produced.

*1: Bisphenol A mold epoxy resin (Epicoat 828 by oil-ized shell epoxy incorporated company is used)

*2: Cresol novolak mold epoxy resin (ESCN001 by Sumitomo Chemical Co., Ltd. is used)

*3: Phenol novolak resin (ply OFEN LF 2822 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. is used)

*4: Phenoxy resin (FENOTOTO YP[by Tohto Kasei Co., Ltd.]- 50 activity)

* 5:1-cyano ethyl-2-phenylimidazole (Shikoku formation incorporated company cure ZORU 2 PZ-CN activity)

*6: Acrylonitrile-butadiene rubber (PNR[by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.]- 1 activity)

The adhesive film was produced like the example except having made the acrylic resin 333.0 section of example of comparison 1 example 1 modification (phenoxy resin 60 section) phenoxy resin *4.

[0055] The adhesive film was produced like the example except having changed the acrylic resin 333.0 section of example of comparison 2 example 1 into acrylonitrile-butadiene rubber *6 (50 sections).

[0056] The thermal resistance of the semiconductor device which was made to paste up a semiconductor chip and a patchboard using the obtained adhesive film, and was produced, electric corrosion-proof nature, and moisture resistance were investigated. Moreover, the storage modulus of an adhesive film was measured using the dynamic viscoelasticity measuring device. The heat-resistant assessment approach produced the semiconductor device sample (a solder ball is formed in one side) which stuck the flexible printed wiring board which used the semiconductor chip and the polyimide film with a thickness of 25 micrometers for the base material with the adhesive film, and performed reflow crack resistance and a heat cycle test. Reflow crack resistance assessment observed the existence of the crack in the sample which repeated twice the processing which cools a sample by through and room temperature neglect at IR reflow furnace which carried out temperature setting out so that the maximum temperature on the front face of a sample might hold for 20 seconds at 240 degrees C. What has not

generated a crack was made good and what was generated was made into the defect. The heat cycle test left the sample for 30 minutes in -55-degree-C ambient atmosphere, made 1 cycle the process left for 30 minutes in 125-degree-C ambient atmosphere after that, and investigated the number of cycles until destruction breaks out. Moreover, to FR-4 substrate, 75 micrometers went away, the form pattern was formed, and assessment of electric corrosion-proof nature produced further a line / tooth-space =75 / sample that stuck the adhesive film on this, and measured the insulation resistance value after 1,000-hour neglect under the conditions of 85 degrees C / 85%RH/DC6V impression. The insulation resistance value made good what was shown 10ohms or more, and made the less than 10-ohm thing the defect. Damp-proof assessment carried out processing (PCT processing) of the semiconductor device sample in the pressure cooker circuit tester for 96 hours, and observed exfoliation and discoloration of an adhesive film. The thing without exfoliation of an adhesive film and discoloration was made good, and the thing with exfoliation and discoloration was made into the defect. Measurement of a storage modulus measured with the temperature dependence measurement mode measured to -50 degrees C - 300 degrees C by part for frequency [of 10Hz], and programming-rate/of 5-10 degrees C, having applied it to the adhesive setting object. This result is shown in a table 2.

[0057]

[A table 2]

試料NO.		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	
使用したアクリル樹脂		A	B	C	D	—	—	E	F	
配合(部)	アクリル樹脂配合量 (固形分 15%)	333.0				—	—	333.0		
	ビスフェノールA型 エポキシ樹脂*1	20.0				20	20	20.0		
	クレゾールノボラック 型エポキシ樹脂*2	5.0				5	5	5.0		
	フェノール ノボラック樹脂*3	15.0				15	15	15.0		
	フェノキシ樹脂*4	10.0				60	10	10.0		
	1-シアノエチル- 2-フェニルイミダ ゾール*5	0.5				0.5	0.5	0.5		
	アクリロニトリルブ タジエンゴム*6	—				—	50	—		
耐熱性	耐リフロークラック 性	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	不良	
	温度サイクルテスト (サイクル)	7,000	8,100	7,400	7,700	600	1,300	600	800	
耐電食性		良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好	
耐湿性 (耐 PCT性)	PCT評価前・後 接着性の変化	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良	不良	
	接着フィル ム取扱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	
接着フィルム貯蔵 弾性率 (MPa)		25℃	940	500	420	585	3,250	400	210	20

[0058]

[Effect of the Invention] The acrylic resin of this invention and adhesives, and an adhesive film have little degradation, when a humidity test is performed under electric corrosion-proof nature, moisture resistance, and the conditions that PCT processing etc. is especially severe. Moreover, since the modulus of elasticity near a room temperature is low, when a semiconductor chip is mounted in the rigid printed board and flexible printed wiring board which are represented by a glass epoxy group plate and the

polyimide substrate, the thermal stress at the time of heating cooling which the difference of a coefficient of thermal expansion produces owing to can be made to ease. Therefore, it excels in a heat cycle test, and the crack at the time of a reflow does not occur, but it excels in thermal resistance.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A') Acrylic resin whose glass transition point temperature the weight average molecular weight which the content of 1 - 10 % of the weight of structural units originating in the acrylate monomer which has an epoxy group (meta), 10 - 50 % of the weight of structural units (C') originating in acrylonitrile (B'), and a methacrylate monomer becomes from 40 - 89 % of the weight of structural units originating in other copolymeric monomers which are 50 % of the weight or more is -50-0 degree C in 500,000-1,500,000.

[Claim 2] Acrylic resin according to claim 1 which is 30 ppm or less in total when the chlorine ion concentration in acrylic resin and hydrolysis nature chlorine ion concentration measure by the ion chromatograph.

[Claim 3] Adhesives which consist of acrylic resin according to claim 1 or 2, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[Claim 4] The adhesive film which consists of acrylic resin according to claim 1 or 2, an epoxy resin, and an epoxy resin curing agent.

[Claim 5] (A) The manufacturing method of the acrylic resin which carries out the solution polymerization of the solution with which the content of 1 - 10 % of the weight of acrylate monomers which have an epoxy group (meta), 10 - 50 % of the weight of (B) acrylonitrile, and (C) methacrylate monomer consists of 40 - 89 % of the weight of other copolymeric monomers which are 50 % of the weight or more, and is characterized by weight average molecular weight obtaining the resin whose glass transition point temperature is -50-0 degree C by 500,000-1,500,000.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-248025

(P2000-248025A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 F 220/32		C 0 8 F 220/32	4 J 0 0 4
220/10		220/10	4 J 0 4 0
220/44		220/44	4 J 1 0 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
133/06		133/06	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-50711

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 住谷 圭二

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 伊藤 敏彦

茨城県鹿嶋郡波崎町大字砂山五番地 日立化成工業株式会社鹿嶋工場内

(74) 代理人 100086494

弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂とこれを用いた接着剤及び接着フィルム並びにアクリル樹脂の製造法

(57) 【要約】

【課題】 ガラスエポキシ基板やフレキシブル基板等の各種の高密度プリント配線板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に必要な耐熱性、耐電食性、耐湿性を有し、特に、PCT処理等厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合の劣化が小さい接着剤及び接着フィルムに好適に用いられるアクリル樹脂を提供する。

【解決手段】 (A') エポキシ基を有する (メタ) アクリレートモノマーに由来する構造単位1~10重量%、(B') アクリロニトリルに由来する構造単位10~50重量%及び (C') メタクリレートモノマーの含有率が50重量%以上である他の共重合性モノマーに由来する構造単位40~89重量%からなる重量平均分子量が500,000~1,500,000で、ガラス転移点温度が-50~0℃であるアクリル樹脂とこれを用いた接着剤及び接着フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A') エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーに由来する構造単位1~10重量%、(B') アクリロニトリルに由来する構造単位10~50重量%及び(C') メタクリレートモノマーの含有率が50重量%以上である他の共重合性モノマーに由来する構造単位40~89重量%からなる重量平均分子量が500,000~1,500,000で、ガラス転移点温度が-50~0℃であるアクリル樹脂。

【請求項2】 アクリル樹脂中の塩素イオン濃度及び加水分解性塩素イオン濃度がイオンクロマトグラフで測定した場合、合計で30ppm以下である請求項1記載のアクリル樹脂。

【請求項3】 請求項1又は2記載のアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤からなる接着剤。

【請求項4】 請求項1又は2記載のアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤からなる接着フィルム。

【請求項5】 (A) エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー1~10重量%、(B) アクリロニトリル10~50重量%及び(C) メタクリレートモノマーの含有率が50重量%以上である他の共重合性モノマー40~89重量%からなる溶液を溶液重合して重量平均分子量が500,000~1,500,000で、ガラス転移点温度が-50~0℃の樹脂を得ることを特徴とするアクリル樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤及び接着フィルムに好適に用いられるアクリル樹脂とこのアクリル樹脂を用いた接着剤及び接着フィルム並びにアクリル樹脂の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達に伴い電子部品の搭載密度が高くなり、低コストが期待できるプリント配線板への半導体のベアチップ実装が進められてきている。

【0003】半導体チップの実装用基板としては、接続信頼性を確保するため熱膨張係数が比較的小さく、熱を外部に放熱させやすくするため熱伝導率の比較的高いセラミック基板が多く用いられてきた。このようなセラミック基板への半導体チップ実装には銀ペーストに代表される液状の接着剤が使われている。

【0004】また、フィルム状接着剤は、フレキシブルプリント配線板等で用いられており、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられている。

【0005】プリント配線板関連材料としての検討では、吸湿後のはんだ耐熱性を向上させたものとして特開昭60-243180号公報に示されるアクリル系樹

脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート及び無機フィラーを含む接着剤がある。また、特開昭61-138680号公報に示されるアクリル樹脂、エポキシ樹脂、分子中にウレタン結合を有する両末端が第1級アミン化合物及び無機フィラーを含む接着剤がある。しかし、これらはプレッシャークッカーテスト(PCT)処理等の厳しい条件下で耐湿性試験を行った場合著しく劣化する。

【0006】セラミック基板への半導体チップ実装に銀ペースト接着剤を使用すると銀フィラーの沈降があるため分散が不均一となり、ペーストの保存安定性に留意しなければならないことや半導体チップ実装の作業性がLOC(Lead on Chip)等に比べて劣ることなどの問題点があった。また、フィルム状接着剤は、アクリロニトリルブタジエンゴムを主成分とする系が多く用いられてきたが、高温で長時間処理した場合、接着力の低下が大きいことや耐電食性に劣るなどの問題点があった。特に、半導体関連部品の信頼性評価で用いられているPCT処理等の厳しい条件下で耐湿試験を行った場合の劣化が大きい。

【0007】また、特開昭60-243180号公報、特開昭61-138680号公報に示されるものでもPCT処理等の厳しい条件下での耐湿性試験による劣化が大きい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ガラスエポキシ基板やフレキシブル基板等の各種の高密度プリント配線板に熱膨張係数の差が大きい半導体チップを実装する場合に必要な耐熱性、耐電食性、耐湿性を有し、特に、PCT処理等厳しい条件下での耐湿性試験を行った場合の劣化が小さい接着剤及び接着フィルムに好適に用いられるアクリル樹脂及びその製造法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、上記のアクリル樹脂を用いた上記の特性に優れた接着剤及び接着フィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A') エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーに由来する構造単位1~10重量%、(B') アクリロニトリルに由来する構造単位10~50重量%及び(C') メタクリレートモノマーの含有率が50重量%以上である他の共重合性モノマーに由来する構造単位40~89重量%からなる重量平均分子量が500,000~1,500,000で、ガラス転移点温度が-50~0℃であるアクリル樹脂を提供するものである。

【0011】本発明はまた、(A) エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー1~10重量%、(B) アクリロニトリル10~50重量%及び(C) メタクリレートモノマーの含有率が50重量%以上である他の共重合性モノマー40~89重量%からなる溶液を溶液重

合して重量平均分子量が500,000~1,500,000で、ガラス転移点温度が-50~0℃の樹脂を得ることを特徴とするアクリル樹脂の製造法を提供するものである。

【0012】本発明はまた、上記アクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤からなる接着剤及び接着フィルムを提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において使用するエポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等の共重合性二重結合を有する化合物が使用される。

【0014】また、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、塩素イオン及び加水分解性塩素イオンの含有量が合計で30ppm以下のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマー、例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーGSが好ましく使用できる。

【0015】(A)エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーの使用量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して、1~10重量%で好ましくは3~7重量%使用される。1重量%未満では、必要な接着力が得られない。また、10重量%を超えると樹脂がゲル化するおそれがある。

【0016】(B)アクリロニトリルの使用量は、前記(A)、(B)及び(C)成分の総量に対して、10~50重量%で、好ましくは20~40重量%である。10重量%未満では、必要な弾性率が得られない。50重量%を超えると弾性率が高くなりすぎる。

【0017】また、(C)他の共重合性モノマーに含まれる共重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル又は(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メタ)アクリル酸N-メチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸アミノアルキル、メタクリル酸、アクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のビニル誘導体、マレイン酸、フマル酸等の不飽和二塩基酸、その酸無水物、そのモノメチルエステル、モノエチルエステル等のモノエステル、若しくは、そのジメチルエステル、ジエチルエステル等のジエステルがある。

【0018】カルボキシル基を有する(メタ)アクリル

酸や水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを用いると架橋反応が進行するため、接着力が低下することがある。

【0019】また、ブロム原子を有する共重合性モノマーを用いることができる。ブロム原子を有する共重合性モノマーとしては、東ソー株式会社から市販されているブロム化スチレンの商品名フレイムカット310-K、2,2-ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパンの商品名フレイムカット122K、第一工業製薬から市販されているトリプロモフェニルアリルエーテルの商品名ピロガードFR-100、プロモケム・ファーイースト株式会社から市販されているベンタプロモベンジルアクリレートの商品名FR-1025M、その他ブロム基を有する共重合性モノマーが使用できる。共重合性の二重結合は、好ましくは1個で、2個以上の場合にはゲル化するおそれがあるので使用量が少なくなり難燃性の効果が小さくなる。ブロム原子を有する共重合性モノマーの使用量は、(A)、(B)及び(C)成分の合計量に対して好ましくは10重量%以上、より好ましくは20~30重量%使用される。

【0020】本発明においては(C)他の共重合性モノマーとして、メタクリレートモノマーの含有率が50重量%以上であるもの、好ましくは60重量%以上であるものが用いられる。メタクリレートモノマーの比率が50重量%未満であると十分な耐湿性が得られない。

【0021】メタクリレートモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のメタクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸N-メチルアミノメチル、メタクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸アミノアルキル等が挙げられる。

【0022】(C)他の共重合性モノマーとしてメタクリレートモノマーと共に用いられる共重合性モノマーとしてはアクリレートモノマーが好ましく用いられ、上記の各種のメタクリレートモノマーに対応するアクリレートモノマーが用いられる。

【0023】本発明のアクリル樹脂の重合法は特に限定されないが、好ましくは前記(A)、(B)及び(C)成分からなるモノマー溶液を公知のラジカル重合法等によって溶液重合することにより得られる。この場合、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、四塩化炭素等の塩素系溶剤が使用できる。また、重合に際し、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシイ

ド、ジクミルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾビス系化合物が使用される。

【0024】溶液重合開始時のモノマー濃度は好ましくは90～100重量%、より好ましくは95～100重量%とする。モノマー濃度が90重量%未満であると分子量を大きくできない傾向がある。また、反応温度は好ましくは80～90℃、より好ましくは82～88℃である。90℃より高いと重合体の分子量が低くなる傾向にあり、80℃未満になると反応が止まる傾向にある。反応停止時の重合率は好ましくは20～40%、より好ましくは25～35%である。重合率が低いと収率が低下し、高いと分子量分散度が広がる傾向にある。目標の分散度は好ましくは2.0～3.0より好ましくは2.3～2.5である。また、重合開始剤濃度は(A)、(B)及び(C)成分の合計量100重量部に対して好ましくは0.01～0.1重量部、好ましくは0.02～0.1重量部である。0.1重量部を超えると重合体の分子量が低くなる傾向にあり、少ないと反応しない傾向にある。

【0025】(A)、(B)及び(C)成分を重合して得られる重合体中の前記(A')、(B')及び(C')成分からなるモノマーに由来する構造単位の組成は重合に使用した前記(A)、(B)及び(C)成分からなるモノマーの配合組成とほぼ同じ組成となる。

【0026】本発明のアクリル樹脂の重量平均分子量は、特性のバランスから500,000以上であることが必要である。500,000未満であると、シート状、フィルム状での強度や可とう性が低下し、タック性が増大する。好ましい重量平均分子量は500,000～1,500,000である、より好ましくは700,000～1,000,000である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定される。

【0027】本発明のアクリル樹脂のガラス転移点温度は、-50℃～0℃であることが必要である。ガラス転移点温度が-50℃より低かったり、0℃を超えると弾性率と他特性のバランスから好ましくない。好ましいガラス転移温度は-50～-5℃、より好ましくは-40～-10℃である。

【0028】上記のアクリル樹脂にエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤を配合して本発明の接着剤又は接着フィルムとする。

【0029】本発明のアクリル樹脂、接着剤又は接着フィルム中の塩素イオン及び加水分解性塩素イオン濃度はイオンクロマトグラフで測定した場合、合計で30ppm以下であることが好ましい。

【0030】接着フィルムの塩素イオン及び加水分解性

塩素イオンの測定法は、厚さ25μmの接着フィルム1gに超純水10mlを加え、PCT(120℃/2atm/20時間)で抽出する。この抽出液1gを採り、イオンクロマトグラフにて塩素イオン濃度を測定する。イオンクロマトの装置は、横河アナリティカルシステムズ株式会社のICS-A23を用いて測定される。

【0031】本発明において用いられるエポキシ樹脂としては、硬化して接着作用を呈するものであればよく、二官能以上で好ましくは、分子量が5000未満のエポキシ樹脂が使用される。例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型等の液状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等の多官能エポキシ樹脂を用いることができ、油化シェルエポキシ株式会社の商品名エビコート807、エビコート827、エビコート828、ダウケミカル日本株式会社の商品名D. E. R. 330、D. E. R. 331、D. E. R. 361、東都化成株式会社の商品名YD128、YDF170、日本化薬株式会社の商品名EPPN-201、EOCN1012、EOCN1025、住友化学工業株式会社のESCN-001、ESCN-195が使用できる。

【0032】また、エポキシ樹脂と相溶性のあるフェノキシ樹脂を使用することができる。フェノキシ樹脂としては、例えば東都化成株式会社の商品名フェノトートYP-40、フェノトートYP-50、フェノトートYP-60が使用できる。

【0033】エポキシ樹脂はアクリル樹脂100重量部に対して、120～250重量部配合することが好ましい。

【0034】本発明において用いられるエポキシ樹脂硬化剤としては、アミン、ポリアミド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化硼素、及びフェノール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であるビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等が使用できる。特に、吸湿時の耐電食性に優れるフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、又はクレゾールノボラック樹脂等を用いるのが好ましく、大日本インキ化学工業株式会社の商品名フェノライトLF2882、フェノライトLF2822、フェノライトTD-2090、フェノライトTD-2149、フェノライトVH4150、フェノライトVH4170が使用できる。エポキシ樹脂硬化剤はアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の総量100重量部に対して10～20重量部配合することが好ましい。

【0035】エポキシ樹脂硬化剤と共に硬化促進剤を用いるのが好ましく、硬化促進剤としては、各種のイミダゾール系化合物が使用できる。例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等

が使用でき、四国化成工業株式会社の商品名2E4MZ、2PZ-CN、2PZ-CNSが使用できる。エポキシ樹脂硬化促進剤はアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の総量100重量部に対して0.1～0.5重量部配合することが好ましい。

【0036】接着剤あるいは接着フィルムには、界面の結合をよくするためカップリング剤を配合することもできる。カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤として例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等が使用できる。カップリング剤はアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の総量100重量部に対して0.5～3重量部配合することが好ましい。

【0037】更に、接着剤及び接着フィルムの取り扱い性や熱伝導性の向上、難燃性の付与、溶融粘度の調整、揺変性の付与、表面硬度の向上等を目的として、無機フィラーを配合することができる。配合量は、効果の点からエポキシ樹脂硬化剤はアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の総量100重量部に対して5～40重量部配合されることが好ましい。

【0038】無機フィラーとしては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ粉末、結晶性シリカ、非結晶性シリカ、窒化アルミニウム粉末、窒化ホウ素粉末、ホウ酸アルミウイスカ等が使用できる。

【0039】熱伝導性をよくするためには、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、結晶性シリカ、非結晶性シリカ等を使用するのが好ましい。

【0040】難燃性を付与するには、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、三酸化アンチモン、五酸化二アンチモン等が好ましい。

【0041】溶融粘度の調整や揺変性の付与には、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、アルミナ粉末、結晶性シリカ、非結晶性シリカ等が好ましい。

【0042】更に、イオン性不純物の吸着を防止するためイオン捕捉剤を使用することができる。イオン捕捉剤としては、例えば、銅がイオン化して溶出するのを防止するための銅害防止剤として知られているトリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤を使用することができる。イオン捕捉剤はアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の総量100重量部に対して0.1～1重量部配合することが好ましい。

【0043】本発明の接着フィルムは、前記(A)、

(B)及び(C)の各成分を溶剤に溶解あるいは分散してワニスとし、ベースフィルム上に塗布、加熱し溶剤を除去することにより、接着剤層を形成して得られる。ベースフィルムとしては例えば、東レ株式会社及びデュボン株式会社の商品名カプトン、鐘淵化学工業株式会社の商品名アピカル等のポリイミドフィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは1～800μm、接着剤層の厚さは0.1～500μmであることが好ましい。

【0044】ワニス化の溶剤は、比較的沸点の低いメチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、ブチルセロソルブ、2-エトキシエタノール、メタノール、エタノール等が使用できる。

【0045】ワニスの製造は、無機フィラーの分散を考慮するとらいかい機、三本ロール、及びビーズミル等で分散させることが好ましい。

【0046】本発明のアクリル樹脂は室温付近での弾性率が低く、接着剤、接着フィルム中のアクリル樹脂の混合比を大きくすることで、半導体チップとプリント配線板の熱膨張係数の差に起因している温度サイクルテスト時の加熱冷却課程で発生する応力を緩和する効果により、クラックを抑制することができる。また、本発明のアクリル樹脂は、エポキシ樹脂との反応性に優れるため、接着剤硬化物が化学的、物理的に安定するためPC T処理に代表される耐湿性試験に優れた性能を示す。また、高分子量のアクリル樹脂を使用することで従来の接着フィルムの強度の低下、可とう性の低下、タック性の増大等の作業性の問題点を解決している。

【0047】更に、本発明のアクリル樹脂に含まれるエポキシ基とエポキシ樹脂が部分的に反応し、未反応のエポキシ基を含んで全体が架橋してゲル化するために流動性を抑制し、エポキシ基等を多く含む場合においても作業性を損なうことがない。また、未反応のエポキシ樹脂がゲル中に多数存在しているため全体がゲル化した場合でも接着性の低下が少なくなる。

【0048】接着剤の乾燥には、アクリル樹脂に含まれるエポキシ基やエポキシ樹脂が共に反応するが、本発明のエポキシ基を含有するアクリル樹脂は、分子量が大きく、1分子鎖中にエポキシ基が含まれるため反応が若干進んだ場合でもゲル化する。通常、示差走査熱分析(DSC)を用いて測定した場合の全硬化発熱量の10～40%の発熱を終えた状態、すなわちA又はBステージ前半の段階でゲル化がおこる。そのため、エポキシ樹脂等の未反応成分を多く含んだ状態でゲル化しているため、溶融粘度がゲル化していない場合に比べて大幅に増大しており、作業性を損なうことがない。更に、接着剤が、エポキシ樹脂等の未反応成分を多く含んだ状態でフィルム化できるため、接着フィルムのライフ(有効使用期間)が長くなる利点がある。

【0049】従来のエポキシ樹脂系接着剤ではBステージの後半から、Cステージ状態で初めてゲル化が起こ

り、この段階での未反応成分が少ないため流動性がよく、圧力がかかった場合でもゲル中よりしみ出す未反応成分が少ないため接着性が低下する。また、アクリル樹脂に含まれるエポキシ基とエポキシ樹脂のエポキシ基の反応性については明らかではないが、少なくとも同程度の反応性を有していればよく、アクリル樹脂に含まれるエポキシ基のみが選択的に反応する必要はない。

【0050】なお、この場合のA、B、Cステージは、接着剤の硬化程度を示すもので、Aステージは、ほぼ未硬化でゲル化していない状態であり、DSCを用いた硬化発熱量が全硬化発熱量の0～20%の発熱を終えた状態である。Bステージは、若干硬化、ゲル化が進んだ状態であり、硬化発熱量が全硬化発熱量の20～60%の発熱を終えた状態である。Cステージは、かなり硬化済み、ゲル化した状態であり、硬化発熱量が全硬化発熱量の60～100%の発熱を終えた状態である。

【0051】ゲル化の判定については、テトラヒドロフラン（THF）等の浸透性の大きい溶剤中に接着剤を浸し、25℃で20時間放置した後、接着剤が完全に溶解しないで膨潤した状態にあるものをゲル化と判定した。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、例中特に断らない限り、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。

〔アクリル樹脂A～Fの製造法〕混合機及び冷却器を備*

*え付けた反応器に表1に示す配合物（I）を入れ、80～85℃に加熱し、表1に示す配合物（II）を添加し、4～8時間保温し、重合率で20～30%反応させた重合体を得る。冷却後メタノールを加えポリマーを沈殿させ、上澄み液を取り除く。ポリマー中に残ったメタノールを乾燥させ、続いてメチルエチルケトンで固形分が15%になるように加える。

【0053】この重合体A～Fの重量平均分子量は、以下に示す方法で測定した。

〔重量平均分子量の測定方法〕ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）により標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定する。

<GPC条件>

使用機器：日立635型HPLC〔（株）日立製作所製〕

カラム：ゲルパックR-440、R450、R400M〔日立化成工業（株）製商品名〕

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：2.0ml/min

検出器：示差屈折計

測定結果は、表1に示す。なお、ガラス転移点温度は、計算値である。（参考データ；塗料用合成樹脂入門：北岡協三著）

【0054】

【表1】

試料名		A	B	C	D	E	F
配合物 (I) (部)	グリシジルメタクリレート	3	3	3	—	3	3
	加水分解性塩素のない グリシジルメタクリレート	—	—	—	3	—	—
	アクリロニトリル	27	27	27	27	27	27
	ブチルアクリレート	—	—	—	—	35	15
	エチルアクリレート	—	—	—	—	25	15
	2-エチルヘキシルアクリ レート	30	20	10	20	—	—
	シクロヘキシルメタクリ レート	40	50	60	50	10	—
配合物 (II) (部)	メチルエチルケトン	2	2	2	2	2	2
	ヒンメルパーオキシベンゾ エート	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
ガラス転移点温度（℃）		—20	—25	—35	—20	—20	10
重量平均分子量（×10 ⁴ ）		103	95	85	83	92	77
塩素イオン濃度（ppm）		38	34	35	<1	37	32

実施例1～4、比較例3～4

得られたアクリル樹脂に対して表2に示す材料（*1～*6）を加え接着剤用組成物のワニスを得た。得られたワニスを厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、140℃で5時間加熱乾燥して、膜※50

※厚80μmのBステージ状態の塗膜を形成し接着フィルムを作製した。

*1：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社製エビコート828を使用）

*2：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学

工業株式会社製ESCNO01を使用)

*³: フェノールノボラック樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製プライオーフェンLF2822を使用)

*⁴: フェノキシ樹脂(東都化成株式会社製フェノトートYP-50を使用)

*⁵: 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール(四国化成株式会社製キュアゾール2PZ-CNを使用)

*⁶: アクリロニトリルブタジエンゴム(日本合成ゴム株式会社製PNR-1を使用)

比較例1

実施例1のアクリル樹脂333.0部をフェノキシ樹脂

*⁴に変更(フェノキシ樹脂60部)にした以外は、実施例と同様にして接着フィルムを作製した。

【0055】比較例2

実施例1のアクリル樹脂333.0部をアクリロニトリルブタジエンゴム*⁶(50部)に変更した以外は、実施例と同様にして接着フィルムを作製した。

【0056】得られた接着フィルムを用いて半導体チップと配線板を接着させ作製した半導体装置の耐熱性、耐電食性、耐湿性を調べた。また、接着フィルムの貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定した。耐熱性の評価方法は、半導体チップと厚み25 μ mのポリイミドフィルムを基材に用いたフレキシブルプリント配線板を接着フィルムで貼り合せた半導体装置サンプル(片面にはんだボールを形成)を作製し、耐リフロークラック性

と温度サイクル試験を行った。耐リフロークラック性の評価は、サンプル表面の最高温度が240℃で20秒間保持するように温度設定したIRリフロー炉にサンプルを通し、室温放置により冷却する処理を2回繰り返したサンプル中のクラックの有無を観察した。クラックの発生していないものを良好とし、発生したものを不良とした。温度サイクル試験は、サンプルを-55℃雰囲気30分間放置し、その後、125℃雰囲気30分間放置する工程を1サイクルとし、破壊が起きるまでのサイクル数を調べた。また、耐電食性の評価は、FR-4基板にライン/スペース=75/75 μ mのくし形パターンを形成し、更に、この上に接着フィルムを貼り合わせたサンプルを作製し、85℃/85%RH/DC6V印加の条件下で1,000時間放置後の絶縁抵抗値を測定した。絶縁抵抗値が10 Ω 以上示したものを良好とし、10 Ω 未満のものを不良とした。耐湿性の評価は、半導体装置サンプルをプレッシャーコッカーテスト中で96時間処理(PCT処理)し、接着フィルムの剥離及び変色を観察した。接着フィルムの剥離及び変色のなかったものを良好とし、剥離及び変色のあったものを不良とした。貯蔵弾性率の測定は、接着剤硬化物に引張り荷重をかけて、周波数10Hz、昇温速度5~10℃/分で-50℃~300℃まで測定する温度依存性測定モードにより測定した。この結果は、表2に示す。

【0057】

【表2】

試料NO.	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
使用したアクリル樹脂	A	B	C	D	—	—	E	F
アクリル樹脂配合量 (固形分15%)	333.0				—	—	333.0	
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂 ^{*1}	20.0				20	20	20.0	
クレゾールノボラック 型エポキシ樹脂 ^{*2}	5.0				5	5	5.0	
フェノール ノボラック樹脂 ^{*3}	15.0				15	15	15.0	
フェノキシ樹脂 ^{*4}	10.0				60	10	10.0	
1-シアノエチル- 2-フェニルイミダ ゾール ^{*5}	0.5				0.5	0.5	0.5	
アクリロニトリルブ タジエンゴム ^{*6}	—				—	50	—	
耐熱性 耐リフロークラック 性	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	不良
温度サイクルテスト (サイクル)	7,000	8,100	7,400	7,700	600	1,300	600	800
耐電食性	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	良好
耐湿性 (耐PCT性)	PCT評価前・後 接着性の変化				良好	良好	不良	不良
	接着フィルム 取扱性				良好	良好	不良	不良
接着フィルム貯蔵 弾性率 (MPa)	25℃	940	500	420	585	3,250	400	210

【0058】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂及び接着剤、接着剤フィルムは、耐電食性、耐湿性、特にPCT処理等の厳しい条件下で耐湿性試験を行った場合、劣化が小さい。また室温付近での弾性率が低いのでガラスエポキシ基板やポリイミド基板に代表されるリジッドプリント配

*線板及びフレキシブルプリント配線板に半導体チップを実装した場合、熱膨張係数の差が原因で生じる加熱冷却時の熱応力を緩和させることができる。そのため、温度サイクルテストに優れ、また、リフロー時のクラックが発生せず耐熱性に優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 好弘
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

Fターム(参考) 4J004 AA02 AA10 AA13 AA17 AB05
CA06 CC02 FA05 GA01
4J040 DF051 DF052 DF081 DF082
EC061 EC062 EC071 EC072
GA11 GA13 JA09 KA16 LA01
LA02 LA07 LA08 NA20 QA01
4J100 AB02P AB03P AB04P AC03P
AC04P AG02P AG04P AJ02P
AJ09P AK31P AK32P AL03P
AL04P AL05P AL08P AL09P
AL10R AL34P AL36P AM02Q
BA29P BA30P BA31P BC04P
CA05 DA01 DA25 FA19 JA03